

①Int. Cl. ②日本分類
 C 07 c 16 B 612
 B 01 j 16 B 511-2
 13(9)G 112
 13(9)G 113
 16 B 011-2

日本国特許庁

③特許出願公告

昭46-6763

④特許公報

⑤公告 昭和46年(1971)2月20日

発明の数 1

(全6頁)

1

2

⑥酢酸の製造方法

⑦特 願 昭43-16195
 ⑧出 願 昭43(1968)3月14日
 ⑨発 明 者 中西良之
 池田市石橋町1の10
 同 倉田直次
 西宮市能登町37の21
 同 奥田幸雄
 豊中市岡町南8の52
 ⑩出 願 人 日本触媒化学工業株式会社
 大阪市東区高麗橋5の1
 代 理 人 吉田善孝

発明の詳細な説明

この発明は、酢酸の製造方法に関するものである。詳しく述べると、水蒸気存在下にエチレンを分子状態酸素含有ガスにより気相で接触酸化して、酢酸を高収率、かつ、高純度で製造する方法に関するものである。

従来、酢酸の製造に関しては種々の方法が提案され、かつ、実用化されている。たとえば、エチレンよりアセトアルデヒドを経て酢酸を製造する方法、メタノールおよび一酸化炭素より酢酸を直接製造する方法、低級パラフィン系を液相酸化して他の多数の副生成物とともに酢酸を製造する方法などがある。これらのうち、現在、もつと広く採用されつつあるのが、エチレンよりアセトアルデヒドを経て酢酸を製造する二段酸化方法であるが、

分子状態酸素とを吹き込んで酢酸を製造しようとする液相一酸化方法、米国特許第3293291号、ベルギー特許第623229号、同第623399号、ドイツ特許第1123310号などに記載されているようなパラジウム系触媒を用いた気相一段接触酸化法、イタリア特許第631868号、同第640456号、フランス特許第1395378号などに記載されているような異核融合系触媒を用いた気相一段接触酸化法などが提案されている。しかしながら、これらの特許明細書に記載されている実施例から明らかなように、あるものは高転化率であつても酢酸の選択率が、アセトアルデヒドを経て酢酸を製造する二段法に比してかなり低く、また、あるものは低転化率で、しかも選択率が低く、アセトアルデヒドなどの副生成物が多く、酢酸の精製分離および未反応エチレンの回収循環使用などの点において、未だ欠点が多い。

この発明者らは酢酸をエチレンより気相接触反応により直接高収率でうる目的をもつて鋭意研究を行った結果、(a)バナジウム、モリブデンおよびタングステンよりなる群から選ばれた少くとも1種の元素、(b)アンチモン、砒素およびリンよりなる群から選ばれた少くとも1種の元素および(c)パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれた少くとも1種の元素よりなる酸素化合物を触媒として使用し、エチレン、分子状態酸素および水蒸気をこれと接触反応させて、エチレンの転化率100%という未反応エチレンを循環使用することの不必要な理想的な反応条件下において酢酸が高収率で生

(2)

特公 昭45-6763

3

4

るいは種々の形の酸素化合物であるものと考えられる。そして前記の(a), (b)および(c)で表わされる各群の元素は同じような作用を有するので、たとえば、バナジウムの代りにモリブデンやタングステンあるいはモリブデンとタングステンを使用するなど、第1群に属する元素の任意の1種または2種以上を使用することができる。同様にアンチモンの代りに砒素やリンあるいは砒素とリンを使用するなど、第2群に属する元素の任意の1種または2種以上を使用することができる。さらに、第3群に属する元素パラジウムの代りにロジウムあるいはパラジウムとロジウムとを併用することもできる。前記の(a), (b)および(c)よりなる3群系触媒の各群の組成比は、それぞれ原子比で100:1~100:1~50が好ましく、とくに、100:2~50:2~20に近いものがもつとも好ましい結果を与える。

この触媒は、上記組成の触媒物質のみを単独に用いても有効であるが、アルミナ、炭化硅素、硅藻土、シリカ、軽石、アルミニウムスポンジ、成形ステンレス網、酸化チタン、酸化ジルコニウムなどの球状、ペレット状その他任意の形状の担体とともに使用するとさらに有利である。

この発明方法において使用する触媒は、前記組成であるかぎり、いかなる調製方法を行つてもよいが、その一般的な製法の一例を示すと、つぎのとおりである。すなわち、(a)の第1群のバナジウム、モリブデンおよびタングステンは、どのようなものを用いてもよいが、通常、バナジン酸、モリブデン酸、タングステン酸などのような酸素酸、バナジン酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム、タングステン酸アンモニウムなどのような酸素塩などのように酸化物に酸化しうるものが用いられる。(b)の第2群のアンチモン、砒素およびリンは、いかなるものを用いてもよいが、通常、³⁵酸砒素、砒酸塩、硝酸塩、有機酸塩、ハロゲン化

これら3群から選ばれた金属化合物は、各々別個にまたは一緒に、塩酸、硝酸、シウ酸などのような無機酸または有機酸に溶解し、これに必要により担体を含混し、濃縮する。この触媒を空気のような酸化性雰囲気中で300~600℃で、好ましくは50~450℃に1~30時間、好ましくは2~20時間焼成して、触媒をうる。上記記載の調製法の他に、含浸濃縮する代りに、加熱した担体上に、これら3群系混合溶液を吹き付け、¹⁰て、焼き付け調製を行うこともできる。焼き付け法は、これら3群系金属化合物を同時に炭質中に溶解できない場合に、とくに有利である。すなわち、このような場合には、それぞれの金属化合物を適当な炭質に溶解させ、これらの溶液を加熱担¹⁵体上に同時に吹き付けることによつて、分散度のよい触媒をうることができる。

この発明方法においては、触媒は、固定床および流動床のいずれの方式も採用できる。また、反応は、通常、大気圧にて行われるが、加圧下においてももちろん支障なく行うことができる。

この発明方法における反応ガスは、エチレン、酸素および水蒸気からなり、必要に応じて窒素、炭酸ガス、低級不飽和炭化水素などを希釈剤として使用することもできる。そして、エチレンと酸素とのモル比は1:1~1:60の範囲が好ましいが、1:5~1:30の範囲においてより好ましい結果を与える。酸素源としては、純酸素の他に空気や純酸素と空気との混合物も使用できる。水蒸気は、一般に気相酸化反応においては、希釈剤あるいは反応生成物の脱着促進剤として用いられるが、この反応においてはエチレンの転化率および酢酸の選択率に大きな影響を与え、反応中間体生成段階に不可欠の存在であり、通常、反応ガス中に5~80%含まれるのが好適であるが、もつとも好ましくは、20~60%である。この発明方法における反応ガスと接触時間は、1~10秒

(3)

特 公 昭 4 6 - 6 7 6 3

5

6

$$\text{転化率 (\%)} = \frac{\text{供給エチレンのモル数} - \text{未反応エチレンのモル数}}{\text{供給エチレンのモル数}} \times 100$$

$$\text{選択率 (\%)} = \frac{\text{各生成物のモル数} \times \frac{\text{各生成物の炭素数}}{\text{供給エチレンの炭素数}}}{\text{反応エチレンのモル数}} \times 100$$

$$\text{接 触 時 間} = \frac{\text{反応器中における触媒の見掛け容積}}{\text{毎秒反応器に供給する原料ガスの標準状態における全容積}}$$

実施例 1

バナジン酸アンモニウム 10.50 g、塩化パラジウム 0.55 g、硫酸アンチモン 0.95 g を濃硫酸 100 cc に加熱溶解する。これに値径 3~5 mm の將融アルミナ 60 cc に浸漬し、濃縮付着させたのち、空気気流中で 400~450℃ の温度で 4 時間焼成して触媒を調製した。

この触媒 50 cc を、内径 25 mm のステンレス製 U 字管内に充填し、これを硫酸塩浴中に浸漬して 250℃ に加熱し、この管内に、容量でエチレン 2.1%、酸素 2.10%、水蒸気 4.50% および酸素 3.19% の組成の混合ガスを導入して、接触時間 7.2 秒で反応させた。その結果はつぎのとおりである。

エチレンの転化率 (%)	100.0
選 択 率 (%)	
酢 酸	84.5
ギ 酸	1.5

※ アセトアルデヒド	1.0
炭酸ガスその他	13.0
なお、反応ガス中の水蒸気をすべて塩素に置換させて行つた反応の結果は、つぎのとおりである。	
エチレンの転化率 (%)	47.1
選 択 率 (%)	
酢 酸	27.7
ギ 酸	3.1
アセトアルデヒド	5.0
炭酸ガスその他	64.2

実施例 2~7

バナジン酸アンモニウム 10.50 g、塩化パラジウム 1.50 g に、硫酸アンチモンを各々 0 g、1.0 g、2.0 g、5.0 g、10.0 g および 25.0 g と添加量を変えて実施例 1 と同様の方法で触媒を調整し、実施例 1 と同様の反応条件で反応を行つた。その結果は、つぎのとおりである。

実施例番号	2	3	4	5	6	7
硫酸アンチモン (g)	0	1.0	2.0	5.0	10.0	25.0
エチレンの転化率 (%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	92.8
選 択 率 (%)						
酢 酸	19.0	59.8	75.1	80.6	80.0	70.1

(4)

特公 昭46-6763

7	8				
実施例番号	8	9	10	11	12
塩化パラジウム (g)	9	9.1	0.5	1.0	5.0
エチレンの転化率 (%)	5.1	89.8	190.0	100.0	100.0
選 択 率 (%)					
酢 酸	20.8	70.1	81.6	83.5	77.0
ギ 酸	10.8	4.5	1.4	1.6	2.6
アセトアルデヒド	7.6	10.1	1.9	0.9	0.5
炭酸ガスその他	60.8	15.3	15.1	13.9	19.9

実施例 13

実施例1において、溶融アルファアルミナ担体の代りに直径3〜5mmの炭化硅藻を用いて触媒を調製し、実施例1と同様の反応条件で反応を行った。その結果は、つぎのとおりである。

エチレンの転化率 (%)	100.0
選 択 率 (%)	
酢 酸	83.9
ギ 酸	1.4
アセトアルデヒド	1.4
炭酸ガスをその他	13.3

実施例 14

バナジウム酸アンモニウム1.221g、塩化ロジウム0.50gおよび硫酸アンチモンを濃塩酸100ccに加熱溶解し、これに直径3〜5mmの溶融アルファアルミナ60ccを浸漬させ、蒸餾、付着させたのち、空気気流中で400℃の温度で4時間焼成して触媒を調製した。反応は実施例1と同様の条件で行なった。その結果は、つぎのとおりである。

エチレンの転化率 (%)	79.5
選 択 率 (%)	
酢 酸	51.0
ギ 酸	2.8
アセトアルデヒド	11.1

ある。

エチレンの転化率 (%)	93.0
選 択 率 (%)	
酢 酸	53.0
ギ 酸	4.2
アセトアルデヒド	5.8
炭酸ガスその他	36.5

実施例 16

バナジウム酸アンモニウム1.050g、塩化ロジウム1.0gおよび85%リン酸2.0gを濃塩酸100ccに溶解し、これに直径3〜5mmの溶融アルファアルミナ60ccを浸漬させ、蒸餾、付着させたのち、空気気流中で450℃の温度で4時間焼成して触媒を調製した。反応は実施例1と同様の条件で行なった。その結果は、つぎのとおりである。

エチレンの転化率 (%)	82.3
選 択 率 (%)	
酢 酸	53.7
ギ 酸	2.6
アセトアルデヒド	5.2
炭酸ガスその他	38.5

実施例 17

バナジウム酸アンモニウム1.050g、塩化パラジウム1.50gおよび硫酸1.0gを濃塩酸100

(5)

特公 昭46-5763

9

10

アセトアルデヒド	3.4
炭酸ガスその他	20.8
実施例 18	
<p>パラジウム酸アンモニウム 1.050 g、塩化ロジウム 0.50 g および硫酸 1.0 g を濃塩酸 100 cc に溶解する。これに直径 3～5 mm の溶融アルファアルミナ 6.0 cc を浸漬させ、濃縮、付着させたのち、空気気流中で 350℃ の温度で 6 時間焼成して触媒を調製した。反応は実施例 1 と同様な条件で行った。その結果は、つぎのとおりである。</p>	
エチレンの転化率 (%)	86.5
選択率 (%)	
酢酸	63.5
ギ酸	3.5
アセトアルデヒド	4.1
炭酸ガスその他	28.9

実施例 19
 モリブデン酸アンモニウム 1.20 g を水 150 cc に溶解させ、一方、塩化パラジウム 1.0 g および硫酸アンチモン 1.0 g を濃塩酸 50 cc に溶解させ、これら 2 種の溶液を、同時に加熱した直径 3～5 mm の溶融アルファアルミナ担体上に吹きつけ、焼き付け付着させたのち、空気気流中で 430℃ の温度で 4 時間焼成して触媒を調製した。反応は実施例 1 と同様な条件で行った。その結果は、つぎのとおりである。

エチレンの転化率 (%)	82.5
選択率 (%)	
酢酸	69.5
ギ酸	3.5
アセトアルデヒド	11.1
炭酸ガスその他	15.9

実施例 20

モリブデン酸アンモニウム 1.20 g を水 150 cc に溶解させ、一方、塩化ロジウム 1.0 g および

ギ酸	1.5
アセトアルデヒド	6.5
炭酸ガスその他	31.0

実施例 21

リンモリブデン酸 1.002 g を水 100 cc に溶解させ、一方、塩化パラジウム 1.0 g を濃塩酸 50 cc に溶解させ、これら 2 種の溶液を、加熱した直径 3～5 mm の溶融アルファアルミナ担体上に同時に吹き付け、焼き付け付着させたのち、空気気流中で 400℃ の温度で 4 時間焼成して触媒を調製した。反応は実施例 1 と同様な条件で行った。その結果は、つぎのとおりである。

エチレンの転化率 (%)	78.5
選択率 (%)	
酢酸	65.0
ギ酸	4.5
アセトアルデヒド	8.9
炭酸ガスその他	21.6

実施例 22

リンモリブデン酸 1.005 g を水 100 cc に溶解させ、一方、塩化ロジウム 0.50 g を濃塩酸 50 cc に溶解させ、これら 2 種の溶液を、加熱した直径 3～5 mm の溶融アルファアルミナ 6.0 cc に同時に吹き付けて、焼き付け付着させたのち、空気気流中で 400℃ の温度で 4 時間焼成して触媒を調製した。反応は実施例 1 と同様な条件で行った。その結果は、つぎのとおりである。

エチレンの転化率 (%)	72.0
選択率 (%)	
酢酸	56.1
ギ酸	5.1
アセトアルデヒド	7.3
炭酸ガスその他	31.5

実施例 23

モリブデン酸アンモニウム 1.22 g を水 100

(6)

特公 昭46-6763

11

酢 酸	6 4.5
ギ 酸	2.8
アセトアルデヒド	8.6
炭酸ガスその他	2 4.1

実施例 24

モリブデン酸アンモン 1.2 g を水 100 cc に溶解させ、一方、塩化ロジウム 1.0 g および硫酸 1.0 g を濃硫酸 50 cc に溶解させ、これら 2 種の溶液を、加熱した直径 3 ～ 5 mm の溶融アルファアルミナ 60 cc に同時に吹き付けて、焼き付け付着させたのち、空気気流中で 380℃ の温度で 4 時間焼成して触媒を調製した。反応は実施例 1 と同様の条件で行った。その結果は、つぎのとおりである。

エチレンの転化率 (%)	8 8.5
選 択 率 (%)	
酢 酸	6 0.5
ギ 酸	2.1
アセトアルデヒド	4.3
炭酸ガスその他	3 3.1

実施例 25

リンモリブデン酸 6.9 g およびリンタングステン酸 1.2 g を水 100 cc に溶解させ、一方、塩化パラジウム 0.51 g、塩化ロジウム 0.2 g および硫酸アンチモン 0.5 g を濃硫酸 50 cc に溶解させ、

12

これら 2 種の溶液を、加熱した直径 3 ～ 5 mm の溶融アルファアルミナ 60 cc に同時に吹き付けて、焼き付け付着させたのち、空気気流中で 450℃ の温度で 4 時間焼成して触媒を調製した。反応は実施例 1 と同様の条件で行った。その結果は、つぎのとおりである。

エチレンの転化率 (%)	10 0.0
選 択 率 (%)	
酢 酸	7 0.1
ギ 酸	8.8
アセトアルデヒド	1.5
炭酸ガスその他	1 9.6

特許請求の範囲

- 1 (a) パナジウム、モリブデンおよびタングステンよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素、
- 25 (b) アンチモン、砒素およびリンよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素および (c) パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素よりなり、(a)、(b) および (c) の各群の元素の原子比が 100 : 1 ～ 100 : 1 ～ 50 である
- 30 3 群系酸化合物触媒の存在下で、エチレン、分子状態酸素および水蒸気を気相高温にて接触させて酢酸を直接製造することを特徴とする酢酸の製造方法。